

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

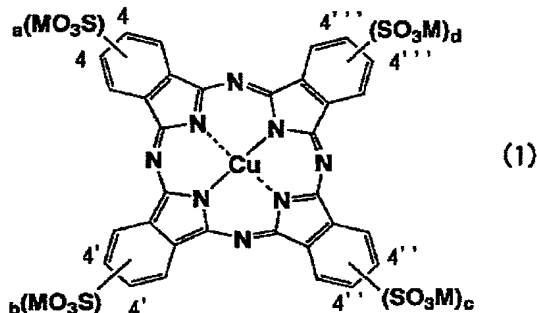
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] as a pigment component — a formula (1)

[Formula 1]



(M shows the cation or ammonium of a hydrogen atom, an alkaline metal, alkaline-earth metals, alkylamine, and alkanolamine among a formula.) a, b, c, and d are 0 or 1, and the sum is an integer of 1-4. Aqueous ink composition containing the compound expressed.

[Claim 2] An aqueous ink composition containing a compound and Direct Blue 86, Direct Blue 87, DirectBlue 199, and/or Acid Blue 9 which are shown by the formula (1) according to claim 1.

[Claim 3] The aqueous ink composition containing water and a water soluble organic solvent according to claim 1 or 2.

[Claim 4] An aqueous ink composition given in claims 1 thru/or 3 whose content of mineral salt is 1 or less % of the weight.

[Claim 5] The aqueous ink composition according to any one of claims 1 to 4 which is an object for ink jet recording.

[Claim 6] An ink jet recording method using the aqueous ink composition according to any one of claims 1 to 5 as ink in an ink jet recording method which makes an ink droplet breathe out according to a record signal, and records on a recorded material.

[Claim 7] The ink jet recording method according to claim 6 whose recorded material is a sheet for signal transduction.

[Claim 8] The ink jet recording method according to claim 6 which is the sheet for signal transduction in which the surface treatment of the recorded material was carried out by an inorganic substance and/or polymer.

[Claim 9] The ink jet recording method according to claim 6 which is the sheet for signal transduction to which the surface treatment of the recorded material was carried out with porous silica, alumina sol, and/or special ceramics as an inorganic substance.

[Claim 10] The ink jet recording method according to claim 6 which is the sheet for signal transduction in which the surface treatment of the recorded material was carried out by hydrophilic polymer, acrylic polymer, and/or polyurethane system polymer as polymer.

[Claim 11] The ink jet recording method according to claim 6 which is the sheet for signal transduction to which the surface treatment of the recorded material was carried out with poly vinyl alcohol and/or polyvinylpyrrolidone as hydrophilic polymer.

[Claim 12] A container containing the aqueous ink composition according to any one of claims 1 to 5.

[Claim 13] An ink-jet printer which has the container according to claim 12.

[Claim 14] An aqueous ink composition containing a tetrasulfocopper phthalocyanine obtained by making 4-sulfophthalic acid react under existence of a copper compound.

[Claim 15] An aqueous ink composition containing a copper phthalocyanine obtained by making 4-sulfophthalic acid and phthalic acid react under existence of a copper compound.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to an aqueous ink composition and a record method. It is related with the aqueous ink composition and ink jet recording method containing a detailed specific compound of a cyanogen system.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although the various regurgitation methods of ink are developed as a record method by an ink-jet printer, all generate the glob of ink and record by making various charges of a recorded material (paper, a film, a textile, etc.) adhere or dye this. In order that a recording head and the charge of a recorded material may not contact, the record method by an ink-jet printer does not have generating of a sound, and has the feature that it is quiet, and a rugged surface, a flexible substance, the product that breaks easily, etc. do not choose a place, but printing of them is possible. Since the miniaturization of a printer, improvement in the speed, and colorization are the features of being easy, it spreads through urgency in recent years, and big extension continues to be expected. In order to record the picture or text on the color display of a computer in a color with an ink-jet printer, generally it is expressed by yellow (Y), magenta (M), and the subtractive color mixing in the ink of four colors which added black (K) to the three primary colors of cyanogen (C). In order to reproduce as faithfully as possible the additive-color-mixing picture by red (R), such as a CRT display, green (G), and blue (B), to the coloring matter to be used and the coloring matter especially used for the ink of YMC, it has the hue near the standard of each YMC as much as possible, and a clear thing is desired. The ink composition is stable to long-term preservation, and its concentration of the printed picture is high, and excelling in fastness, such as a water resisting property and lightfastness, moreover is called for. That the use field should be expanded from now on, when it utilizes for display objects, such as an advertisement, the case where it is put to lights (an electric light, a fluorescent lamp, daylight, etc.) increases, and the ink composition which was excellent in especially lightfastness is called for. Phthalocyanine system coloring matter [ like Direct Blue 86 or Direct Blue 199 ] many of whose cyan ink is used in it, and these colors have the feature of excelling in lightfastness compared with magenta or yellow. However, under acid conditions, phthalocyanine system coloring matter like Direct Blue 86 or Direct Blue 199 is the hue of the green taste, and is unsuitable to cyan ink. Therefore, when using these coloring matter as cyan ink, it is most suitable to use it under alkaline conditions from neutrality. However, when the charge of a recorded material which ink uses also by alkalinity from neutrality is acid paper, the hue of printed matter may change a lot. It becomes a green taste also with oxidizing gases, such as nitrogen oxide gas with furthermore being taken [ much ] up as an environmental problem these days, and ozone. It has not come to provide the product which is still satisfied also with aquosity cyan ink of a demand of a commercial scene fully from the above thing.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The use of the ink-jet printer is expanded even to the industrial large-sized printer [ printer / for OA / small ], and since the opportunity to expose printed matter in the open air is increasing, robustness, such as a water resisting property and lightfastness, is searched for more than the former. About a water resisting property, it is substantially improved by coating the inorganic particles which can adsorb the coloring matter in ink, such as porous silica, cation system polymer, alumina sol, or special ceramics, on the surface of paper with PVA resin etc. The research which is excellent in the phthalocyanine dye used for cyanogen about lightfastness compared with other magentas or yellow, and raises lightfastness is not made like magenta or yellow. However, the cyanogen used now has problems, such as discoloration and fading, under an acid condition and a oxidizing gas. While environmental problems, such as acid rain or nitrogen oxide gas, receive attentions, in order to maintain the quality of printed matter also in outdoors, it has been an important technical problem to develop ink with little discoloration and fading also under an acid condition and a oxidizing gas.

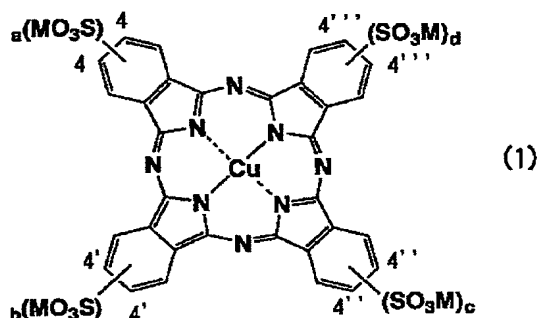
[0004]As a coloring matter skeleton of the cyanogen used for the water-based ink for ink jet recording, a phthalocyanine system and a triphenylmethane series are typical. However, although excelled in hue, a water resisting property, and lightfastness about the phthalocyanine system coloring matter used now, there are problems, such as discoloration under acid conditions and fading. Although hue is good about a triphenylmethane series, in lightfastness and a water resisting property, it is dramatically inferior. An object of this invention is to have hue and clear nature suitable for ink jet recording, and for the light-proof of a recorded matter and waterproof fastness to provide the cyan ink composition which is strong and also has little the discoloration and fading under an acid condition.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention persons result in this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that a technical problem which was described above should be solved. That is, this invention is a formula (1) as (1) pigment component.

[0006]

[Formula 2]



[0007] (M shows the cation or ammonium of a hydrogen atom, an alkaline metal, alkaline-earth metals, alkylamine, and alkanolamine among a formula.) a, b, c, and d are 0 or 1, and the sum is an integer of 1-4. The aqueous ink composition containing the compound expressed, The aqueous ink composition containing the compound and Direct Blue 86, Direct Blue 87, Direct Blue 199, and/or Acid Blue 9 which are shown in (2) and (1) by the formula (1) of a statement, (3) (1) containing water and a water soluble organic solvent, or an aqueous ink composition given in (2), (4) Aqueous ink composition given in any 1 paragraph of (1) thru/or (4) which are an aqueous ink composition given in (1) whose content of mineral salt is 1 or less % of the weight thru/or (3), and an object for (5) ink jet recording, [0008] (6) In the ink jet recording method which makes an ink droplet breathe out according to a record signal, and records on a recorded material, An ink jet recording method using the aqueous ink composition of a statement for any 1 paragraph of (1) thru/or (5) as ink, (7) An ink jet recording method given in (6) whose a recorded material is a sheet for signal transduction, (8) An ink jet recording method given in (6) which is the sheet for signal transduction in which the surface treatment of the recorded material was carried out by an inorganic substance and/or polymer, (9) An ink jet recording method given in (6) which is the sheet for signal transduction to which the surface treatment of the recorded material was carried out with porous silica, alumina sol, and/or special ceramics as an inorganic substance, (10) An ink jet recording method given in (6) which is the sheet for signal transduction in which the surface treatment of the recorded material was carried out by hydrophilic polymer, acrylic polymer, and/or polyurethane system polymer as polymer, (11) An ink jet recording method given in (6) which is the sheet for signal transduction to which the surface treatment of the recorded material was carried out with poly vinyl alcohol and/or polyvinylpyrrolidone as hydrophilic polymer, The container which contains the aqueous ink composition of a statement in any 1 paragraph of (12), (1) to (5), The ink-jet printer which has a container of a statement in (13) and (12), the aqueous ink composition containing the tetrasulfocopper phthalocyanine obtained by making (14) 4-sulfophthalic acid react under existence of a copper compound, (15) It is related, without the aqueous ink composition containing the copper phthalocyanine obtained by making 4-sulfophthalic acid and phthalic acid react under existence of a copper compound.

[0009]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail. It is characterized by the aqueous ink composition of this invention containing the compound expressed with said formula (1) of a cyanogen system as a pigment component, It is used also as a mixture with other cyanogen system compounds (Direct Blue 86, Direct Blue 87, Direct Blue 199, Acid Blue 9).

[0010] The cyanogen system pigment component used by this invention usually uses phthalic anhydride and 4-sulfophthalic acid as a raw material, and is manufactured. It is possible by changing the mole ratio of the reaction of 4-sulfophthalic acid and phthalic anhydride to adjust the number of sulfone groups. However, since disulfon phthalocyanine has low solubility, when using it as ink, the way with little content is preferred [mono- \*\*]. Mass spectrometry (ESI-MS= electro-spray ionization measuring method) or an ultimate analysis method to a mono-\*\*\*\* disulfon copper phthalocyanine is preferred 50% or less, and the content is about 20% or less especially preferably 30% or less still more preferably 40% or less, for example. The compound of the formula (1) is indicated to J.H. Weber, Inorganic Chemistry, Vol 4, and 469 (1965).

[0011] In order to manufacture the pigment component used by this invention, it uses at a rate of a request of 4-sulfophthalic acid or 4-sulfophthalic acid, and phthalic anhydride, and is obtained by carrying out a pyrogenetic reaction under existence of a catalyst and a copper compound, for example. 150-290 \*\* of reaction temperature is usually 170-270 \*\* preferably in ordinary pressure. Although reaction time changes with reaction temperature, it is usually 1 to 8 hours. The compound of a formula (1) is obtained filtration, curing salting (or \*\*\*\*), and by drying after ending reaction. As for a of a formula (1), b, c, and d, the sum becomes four or less number as average value with the using rate of 4-sulfophthalic acid and phthalic anhydride by 0 or 1. As a copper compound, a copper chloride is raised, for example.

[0012] The compound compounded by the above-mentioned method is usually obtained in the form of free acid, or

the form of the salt. What is necessary is just to \*\*\*\*, for example, in order to consider it as free acid. What is necessary is just to apply the usual salt exchange buffering method which adds the base of desired organicity or inorganic matter to what was used as free acid, for example, in order to use a salt.

[0013]In this way, although M of the compound of said formula (1) obtained is the cation or ammonium of a hydrogen atom, an alkaline metal, alkaline-earth metals, alkylamine, and alkanolamine, Sodium, potassium, lithium, etc. are mentioned as an alkaline metal, and calcium, magnesium, etc. are mentioned as alkaline-earth metals, respectively, for example. As alkylamine, methylamine, ethylamine, etc., for example as alkanolamine, For example, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, monoisopropanolamine, diisopropanolamine, triisopropanolamine, etc. are mentioned, respectively. As desirable M, for example A hydrogen ion, ammonium ion and sodium ion, Alkali metal ion, such as potassium ion and a lithium ion, monoethanolamine ion, Alkanolamine ion, such as diethanolamine ion, triethanolamine ion, monoisopropanolamine ion, diisopropanolamine ion, and triisopropanolamine ion, etc. are mentioned.

[0014]In said formula (1), the sum of a, b, c, and d is four or less integer in 0 or 1. Usually, unless phthalocyanine is compounded only using 4-sulfophthalic acid, the sum of a, b, c, and d is obtained as a mixture of the compound of 0-4. However, it is preferred to adjust to a mixed amount which the sum of a, b, c, and d described above in process of filtration or refining since the thing of 0 and 1 had low solubility. The sum of a, b, c, and d can be measured by methods, such as mass spectrometry (ESI-MS), ultimate analysis, and a neutralization titration.

[0015]The pigment component in the aqueous ink composition of this invention, It is used as the compound independent of said formula (1), or a mixture of the compound of said formula (1), and other cyanogen system compounds (Direct Blue 86, Direct Blue 87, Direct Blue 199, Acid Blue 9). When mixed use is carried out, the latter is 0 to 30% especially preferably 0 to 40% still more preferably 0 to 50% preferably 0 to 60%, and the mixing ratio dissolves this in water or a water soluble organic solvent. As for pH of ink, six to about 11 are preferred. When this aqueous ink composition is used with the printer for ink jet recording, Few directions of the content of mineral salt, such as a chloride (for example, sodium chloride) of the metallic cation contained in an ink composition and sulfate (for example, sodium sulfate), are preferred, and, as for the content, it is preferred that it is 1 or less % of the weight as a total content of mineral salt. What is necessary is just to carry out the demineralization step of the dry article or wet cake of a pigment component besides the usual method or formula (1) by a reverse osmotic membrane, for example by the method of agitating and drying [ filter and ] in methanol and the mixed solvent of water, in order to manufacture an ink composition with little mineral salt.

[0016]Although the aqueous ink composition of this invention is prepared considering water as a medium, the compound of a formula (1) is more preferably contained 0.5- 8% of the weight still more preferably 0.1 to 10% of the weight 0.1 to 20% of the weight in this aqueous ink composition. In the aqueous ink composition of this invention, the water soluble organic solvent and the ink modifier may be contained further. Zero to 30% of the weight, the content of a water soluble organic solvent is 10 to 30 % of the weight, and an ink modifier is 0 to 2 % of the weight preferably zero to 5% of the weight.

[0017]The ink composition of this invention is prepared by the water from which impurities, such as distilled water and ion exchange water, were removed by carrying out addition mixing of the following water soluble organic solvent, the ink modifier, etc. by an aforementioned compound and necessity. A pigment component (color) may be added into a mixture with water, the following water soluble organic solvent, an ink modifier, etc., and it may dissolve in it. It may filter, after obtaining an ink composition, if required, and \*\*\*\*\* may be removed. If it is a request, the pigment component except said may be added in the range which does not separate from the purpose of this invention.

[0018]As a water soluble organic solvent which can be used, for example Methanol, ethanol, Propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, the second butanol, Carboxylic amide, such as C<sub>1</sub>, such as the third butanol, - C<sub>4</sub> alkanol, N,N-dimethylformamide, or N,N-dimethylacetamide, Lactam, such as epsilon caprolactam and N-methylpyrrolidine 2-one. Cyclic urea, such as urea and 1,3-dimethyl imidazolidine 2-one or 1,3-dimethyl hexahydro pyrimide 2-one, Ketone or keto alcohol, such as acetone, methyl-ethyl-ketone, and 2-methyl-2-hydroxypentan-4-one, Ether, such as a tetrahydrofuran and dioxane, ethylene glycol, 1,2- or 1,3-propylene glycol, 1,2-, or a 1,4-butylene glycol, 1,6-hexylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, Monod who has C<sub>2</sub>, such as dipropylene glycol, thiodiglycol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, - C<sub>6</sub> alkylene unit, oligo, polyalkylene glycol, or a thioglycol, Polyols, such as glycerin and hexane-1.2.6-triol (triol), Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> alkyl ether, gamma-butyrolactone, or dimethyl sulfoxide of polyhydric alcohol, such as triethylene glycol monomethyl ether and triethylene glycol monoethyl ether, etc. is raised. Two or more sorts of these water soluble organic solvents may be used together.

[0019]As an advantageous water soluble organic solvent, N-methylpyrrolidine 2-one, mono- \*\* JI which has C<sub>2</sub> - a C<sub>6</sub> alkylene unit, or doria — RUKIREN glycol. Mono- \*\* JI or triethylene glycol, dipropylene glycol, dimethyl sulfoxide, etc. are mentioned preferably, and use of N-methylpyrrolidine 2-one, a diethylene glycol, and dimethyl sulfoxide is preferred especially.

[0020]As an ink modifier, a preservation-from-decay antifungal agent, a pH adjuster, a chelating reagent, a rust-proofer, a water-soluble ultraviolet ray absorbent, a water soluble polymer compound, a color resolvent, a surface-active agent, etc. are raised, for example.

[0021]As a preservation-from-decay antifungal agent, dehydroacetic acid soda, sorbic acid soda, 2-pyridine thiol 1-oxide sodium, sodium benzoate, pentachlorophenol sodium, etc. are mentioned, for example.

[0022]As a pH adjuster, without having an adverse effect on the ink prepared, if pH of ink is controllable in the range

of 6-11, arbitrary substances can be used. As the example, alkanolamines, such as diethanolamine and triethanolamine, Carbonate of alkaline metals, such as hydroxide of alkali metals, such as lithium hydroxide, sodium hydroxide, and a potassium hydrate, ammonium hydroxide or lithium carbonate, sodium carbonate, and potassium carbonate, etc. are mentioned.

[0023]As a chelating reagent, hydroxy chill ethylenediamine[ sodium ethylenediaminetetraacetate, sodium nitrilotriacetic acid, and sodium ] triacetate, diethylenetriamine pentaacetic acid sodium, reverse side mill sodium diacetate, etc. are raised, for example. As a rust-proofer, acid sulfite salt, sodium subsulfite, thio glucohol acid Amon, a diisopropyl ammonium nit light, pentaerythritol tetranitrate, a dicyclohexyl ammonium nit light, etc. are raised, for example. As a water soluble polymer compound, polyvinyl alcohol, a cellulosic, polyamine, polyimine, etc. are raised, for example. As a water-soluble ultraviolet ray absorbent, the benzophenone sulfonated, for example, the sulfonated benzotriazol, etc. are raised. As a color resolvent, epsilon caprolactam, ethylene carbonate, urea, etc. are raised, for example. As a surface-active agent, publicly known surface-active agents, such as an anionic system, a cation system, and the Nonion system, are raised, for example.

[0024]As a recorded material in the ink jet recording method of this invention, sheets for signal transduction, such as paper and a film, textiles, leather, etc. are mentioned, for example. About the sheet for signal transduction, that by which the surface treatment was carried out, and the thing which specifically established the ink absorbing layer in these substrates are preferred. What provided the ink absorbing layer is usually called the exclusive paper for ink jets (film), and the glossy paper for ink jets (film). For example, PIKUTORIKO (made by Asahi Glass Co., Ltd.), a color BJ paper, a color BJ photograph film sheet (all are canon company make), A color image jet paper (made by a sharp company), the gloss film only for super fine one (made by the SEIKO EPSON company), PIKUTA fine (made by Hitachi Maxell, Ltd.), etc. are mentioned. If an example of an ink absorbing layer is given, it will be provided by carrying out coating of the inorganic particles which can adsorb the coloring matter in ink, such as porous silica, alumina sol, and special ceramics, for example to the above-mentioned base material surface with hydrophilic polymer, such as polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone. Of course, it can use also for a regular paper.

[0025]The solubility to water is high and separation of precipitate does not produce the aqueous ink composition by this invention during storage. When the aqueous ink composition of this invention is used in an ink-jet printer, Blinding of an injection nozzle does not arise, and even if it is long time (use under fixed recycle or intermittently use under interim interception) preservation, the aqueous ink composition of this invention does not produce change of a physical property.

[0026]The container of this invention contains the above-mentioned aqueous ink composition. The container of this invention with which the ink-jet printer of this invention contains this aqueous ink composition is set to an ink tank portion. The effect of this invention is demonstrated more and the ink composition of this invention has it, when applied to the paper and the film which were manufactured as objects for ink jets which provided the above ink absorbing layers especially, such as exclusive paper for ink jets (film), and glossy paper for ink jets (film).

[ preferred ]

[0027]The aqueous ink composition of this invention is clear, is the ideal cyan color approximated to the standard cyan color of JNC (corporation Japan Printing Machinery Manufactures Association), is using with other magentas and the ink of yellow, and can carry out ejecting paint of the color tone of a large visible region. Lightfastness and a water resisting property are excellent, it excels in lightfastness and a water resisting property by using with the existing magenta strong against the use under acid conditions, yellow, and black, and a recorded matter strong also against the use under acid conditions can be obtained.

[0028]

[Example]An example explains this invention concretely further below. As long as there is no special statement, there is a weight reference with the inside of the text "part", and "%."

[0029]In addition to [ 40 copies of sulfolane ] the 4 mouth flask to which synthetic example 1 condenser tube was attached, temperature up was carried out to 180 \*\* in 1 hour, 40 copies of 4-sulfophthalic acid, 4.5 copies of ammonium chloride, 55 copies of urea, 0.5 copy of ammonium molybdate, and six copies of copper(II) chlorides were added there, and it agitated at the temperature for 6 hours. After cooling reaction mixture to 40 \*\*, the object was filtered by the nutsche and methanol of 400 copies washed. Then, the water of 300 copies is added to the obtained wet cake, causticity solution adjusts the pH to 10 48%, and it agitates at 80 \*\* for 1 hour. And 35% of hydrochloric acid aqueous solution is added, pH is set to three, agitating, and 80 copies of salt is added gradually there. The precipitated crystal was separated, 150 copies of salt solutions washed 20%, and 90 copies of wet cakes were obtained. Then, add 210 copies of methanol, agitate for 1 hour, a \*\* exception carries out the precipitated crystal, and it dries after washing with 300 copies of methanol aqueous solutions 70%, 22.9 copies of sulfocopper phthalocyanines which have a total of four sulfone groups in a formula (1) in the 4th place 'four — four — ' — four — ', 4''' of each benzene nucleus of each were obtained as a blue crystal.  $\lambda_{\text{max}}$  : 629 nm (inside of solution).

[0030]40 copies of nitrobenzene adds to the 4 mouth flask to which synthetic example 2 condenser tube was attached, Temperature up was carried out to 180 \*\* in 1 hour, 32 copies of 4-sulfophthalic acid, six copies of phthalic anhydride, 4.5 copies of ammonium chloride, 55 copies of urea, 0.5 copy of ammonium molybdate, and six copies of copper(II) chlorides were added there, and it agitated at the temperature for 6 hours. After cooling reaction mixture to 40 \*\*, the object was filtered by the nutsche and methanol of 400 copies washed. Then, the water of 300 copies is added to the obtained wet cake, causticity solution adjusts the pH to 10 48%, and it agitates at 80 \*\* for 1 hour. 35% of hydrochloric acid aqueous solution is added, pH is set to three, agitating, and 80 copies of salt is added gradually there. The precipitated crystal was separated, 150 copies of salt solutions washed 20%,

and 90 copies of wet cakes were obtained. Then, in [ add 210 copies of methanol, agitate for 1 hour, and a \*\* exception carries out the precipitated crystal, dry after washing with 300 copies of methanol aqueous solutions 70%, and ] a formula (1), The sulfone group obtained 27.9 copies of copper phthalocyanines which it has by three averages in 1 intramolecular as a blue crystal to the 4th place from number ratio of sulfone group introduction, and four : three piece:2 piece =3:10:3, and ESI-MS. (Comparatively 18.8% [ Sulfone group 2 individual ]) lambdamax : 629 nm (inside of solution).

[0031]carrying out the mixture solution of each ingredient of a statement to the creation following table 1 of Example 1 (A) ink, and filtering with a 0.45-micrometer membrane filter — an ink jet — service water — the sex ink composition was obtained.

[0032]

[Table 1]

Each pigment component obtained in the above-mentioned synthetic example 2.0 copies (the thing which carried out the demineralization step is used)

Water 79.0 copies Glycerin 5.0 copies Urea 5.0 copies N-methyl-2-pyrrolidone 4.0 copies 3.0 copies of IPA Butylcarbitol 2.0 copies Total 100.0 copies[0033]The combination ink with the existing cyan pigment blends with 9 to 1 the pigment component obtained in the synthetic example 1, Direct Blue 86, Direct Blue 87, Direct Blue 199, and Acid Blue 9 by a weight ratio, respectively, It adjusted so that optical density might suit the above-mentioned ink composition.

[0034](B) An ink jet printing ink-jet printer (trade name NEC Corp. PICTY80L) is used, The paper only for [ three sorts of ] converted paper {of marketing by which the surface treatment was carried out by the regular paper (printer paper A4 TLB5 A4S (made by a canon company)), an inorganic substance, and/or polymer (coat paper STX73 A4 for color image jets (made by a sharp company)), Ink jet recording was performed in a total of four sorts of charges of a recorded material of the gloss film A (color BJ photograph sheet film CA-101 (made by a canon company)), and the gloss film B (exclusive gloss film MJA4SP6 (made by the SEIKO EPSON company))}. The result of the hue of the recorded image of the aqueous ink composition of this invention, clear nature, a fading test, a water resistant test, a nitrogen oxide gas tenebrescence examination, and an acid dropping discoloration examination is shown in Tables 2 and 3.

[0035]Direct Blue 86 actually used as a cyan pigment for ink jets as a comparison object (comparative example 1), The hue of the recorded image of the ink composition which adjusted Direct Blue 87 (comparative example 2), Direct Blue 199 (comparative example 3), and Acid Blue 9 (comparative example 4) so that the ink composition and optical density of this invention might suit by the same ink presentation, clear nature, a fading test, The result of a water resistant test, a nitrogen oxide gas tenebrescence examination, and an acid dropping discoloration examination is shown in Table 4. The hue and clear nature of JAPANCOLOR of a color sample are shown in Table 5 as data for comparing with the hue of the ink composition of this invention, and clear nature. [ of JNC ] [ of standard cyanogen ]

[0036](C) Hue of the evaluation \*\* hue evaluation recorded image of a recorded image, clear nature : carry out the colorimetry of the recording form using GRETAG SPM50 (made by GRETAG), and compute L\*, a\*, and b\* value. Hue was evaluated in comparison with the color sample of the standard cyanogen of JAPAN Color of JNC, and  $C^* = (a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$  estimated clear nature.

\*\* The recorded image was irradiated with the carbon arc for 40 hours using the fading-test carbon arc fadeometer (made by Suga Test Instruments Co., Ltd.). The judgment class measured the color difference (deltaE) before and behind an examination using the above-mentioned colorimetry system while judging it according to the grade of the blue scale specified to JIS L-0841.

\*\* The recording form was put in the beaker which filled water resistant test water, and while it took out after agitating for 2 minutes, and judging the change before and behind air-drying and an examination with JIS tenebrescence gray scale, the color difference before and behind an examination was measured using the above-mentioned colorimetry system.

\*\* Based on the colorfastness test method (L 0855) for nitrogen oxide of the dyed fiber goods in nitrogen oxide gas tenebrescence examination JIS, A strong examination (three weak examinations) and a still stronger examination (it is neglected in nitrogen oxide gas for 1 hour) are done, With the judgment (O hue change \*\*\*\*\* small O hue change small \*\* hue change and \*\* large x [ In the green taste ] hue change size and G discoloration, B blue, or the navy discoloration) by viewing, the color difference before and behind an examination was measured using the above-mentioned colorimetry system.

\*\* The hydrochloric acid aqueous solution was dropped at acid dropping test printed matter 10%, and the color difference before and behind an examination was measured using the above-mentioned colorimetry system with the judgment (O hue change \*\*\*\*\* small O hue change small \*\* hue change and \*\* large x [ In the green taste ] hue change size and G discoloration) according the discoloration to viewing.

[0037]The data of the hue of the water-based ink of this invention, clear nature, lightfastness, a water resisting property, anti-oxidation nitrogen gas nature, and acid-proof allochroism is shown in Table 2 and 3 below. as a comparison object — general — an ink jet — service water — the coloring matter (Direct Blue86 (comparative example 1).) used as sex cyan ink The data of Direct Blue 87 (comparative example 2), DirectBlue 199 (comparative example 3), and Acid Blue 9 (comparative example 4) is shown in Table 4.

[0038]

[Table 2]

色素成分	メディア	色差			鮮明性 C*	耐光性 ( $\Delta E$ )	耐水性 ( $\Delta E$ )	耐酸化窒素ガス		耐酸変色 ( $\Delta E$ )
		L*	a*	b*				JIS 強 ( $\Delta E$ )	1 h 放置 ( $\Delta E$ )	
合成例 1	普通紙	57.3	-27.5	-35.5	44.9	5級 (2.4)	2級 (14.0)	◎ (0.3)	○ (5.4)	○ (11.5)
	専用紙	48.5	-33.3	-52.1	61.8	4-5級 (4.8)	4-5級 (5.1)	○ (5.1)	○ (7.8)	○ (9.1)
	光沢フィルム A	53.3	-45.8	-53.5	70.4	4-5級 (5.2)	4-5級 (5.7)	◎ (1.3)	△-○ (13.6)	○ (10.8)
	光沢フィルム B	52.1	-42.1	-54.4	68.8	5級 (2.5)	5級 (3.1)	◎ (2.9)	△-○ (13.3)	○ (9.4)
合成例 2	普通紙	55.8	-26.1	-30.5	40.1	5級 (1.4)	2級 (18.8)	◎ (0.4)	○ (3.4)	○ (11.2)
	専用紙	46.5	-33.5	-47.1	57.8	4-5級 (4.0)	3級 (11.2)	○ (5.1)	○ (11.1)	△-○ (12.7)
	光沢フィルム A	50.8	-46.1	-50.1	67.9	5級 (1.9)	2級 (14.6)	◎ (2.2)	○ (6.0)	△-○ (12.5)
	光沢フィルム B	49.1	-41.2	-50.5	65.2	5級 (3.2)	3級 (10.8)	◎ (1.0)	△-○ (13.1)	○ (11.6)

[0039]

[Table 3]

色素成分	メディア	色差			鮮明性 C*	耐光性 ( $\Delta E$ )	耐水性 ( $\Delta E$ )	耐酸化窒素ガス		耐酸変色 ( $\Delta E$ )
		L*	a*	b*				JIS 強 ( $\Delta E$ )	1 h 放置 ( $\Delta E$ )	
合成例 1 + Direct blue 86	普通紙	58.1	-26.6	-36.9	45.5	4-5級 (3.6)	1級 (26.3)	◎ (2.4)	○ (8.4)	△ (17.8)
	専用紙	50.2	-32.8	-55.4	64.3	4級 (8.1)	3級 (9.2)	×G (20.6)	×G (24.2)	×G (21.9)
	光沢フィルム A	54.7	-45.1	-55.2	71.3	4級 (8.6)	4級 (7.5)	△ (14.1)	△ (17.1)	△-○ (13.7)
	光沢フィルム B	52.9	-40.7	-55.7	68.9	4-5級 (5.3)	5級 (1.9)	△-○ (12.7)	△ (17.8)	△-○ (13.9)
合成例 1 + Direct Blue 87	普通紙	57.3	-27.7	-38.2	47.1	4-5級 (4.3)	1級 (21.5)	○ (3.6)	○ (9.2)	△ (18.9)
	専用紙	49.8	-33.2	-55.1	64.2	4級 (7.7)	3級 (8.6)	×G (21.0)	×G (25.5)	×G (24.4)
	光沢フィルム A	54.4	-45.2	-55.6	71.7	4級 (8.7)	4級 (8.1)	△ (15.4)	△ (20.8)	△ (15.8)
	光沢フィルム B	53.5	-41.1	-55.7	69.2	4-5級 (5.6)	4-5級 (5.1)	△ (14.5)	△ (18.4)	△ (17.2)
合成例 1 + Direct Blue 199	普通紙	58.1	-26.4	-37.9	46.3	4-5級 (3.4)	1級 (30.7)	○ (4.0)	○ (7.5)	△ (16.9)
	専用紙	51.7	-34.3	-54.6	64.5	4級 (7.5)	4級 (6.4)	△ (18.2)	×G (24.2)	△G (18.8)
	光沢フィルム A	56.2	-45.3	-54.1	70.5	4級 (7.3)	4-5級 (3.9)	○ (10.5)	△ (17.9)	△ (14.4)
	光沢フィルム B	54.8	-41.5	-55.2	69.1	4級 (6.3)	4級 (6.7)	○ (8.8)	△ (16.7)	△ (14.0)
合成例 1 + Acid Blue 9	普通紙	57.8	-28.9	-38.4	48.1	4級 (7.8)	1級 (23.5)	○ (3.0)	○ (7.8)	△ (17.1)
	専用紙	49.8	-33.9	-54.2	63.9	4級 (7.4)	4-5級 (3.4)	△ (14.4)	△B (19.5)	× (21.2)
	光沢フィルム A	53.6	-44.6	-55.9	71.5	3-4級 (10.9)	5級 (2.9)	○ (6.0)	△ (17.7)	△-○ (12.1)
	光沢フィルム B	52.9	-41.5	-55.8	69.5	4級 (7.7)	5級 (2.6)	○ (9.5)	△ (18.4)	△ (14.8)

[0040]

[Table 4]

色素成分	メディア	色差			鮮明性 C*	耐光性 ( $\Delta E$ )	耐水性 ( $\Delta E$ )	耐酸化窒素ガス		耐酸変色 ( $\Delta E$ )
		L*	a*	b*				JIS 強 ( $\Delta E$ )	1 h 放置 ( $\Delta E$ )	
Direct blue 86	普通紙	55.8	-33.4	-29.7	44.6	4-5級 (5.1)	2級 (17.7)	◎ (2.9)	△G (12.5)	×G (19.6)
	専用紙	49.9	-34.2	-54.6	64.4	3-4級 (11.4)	4級 (4.8)	△G (17.7)	×G (28.6)	×G (30.6)
	光沢フィルム A	49.9	-45.6	-48.9	66.9	4級 (7.7)	3級 (9.9)	△-OG (10.9)	×G (27.5)	×G (34.1)
	光沢フィルム B	49.4	-45.4	-48.1	66.1	4級 (7.9)	3級 (8.2)	△G (16.7)	×G (26.2)	×G (31.9)
Direct Blue 87	普通紙	54.3	-35.9	-35.7	50.6	3-4級 (10.5)	1級 (35.4)	○ (4.3)	△G (15.8)	×G (29.5)
	専用紙	48.3	-33.9	-55.3	64.9	3-4級 (10.5)	2級 (17.2)	×G (21.3)	×G (29.1)	×G (38.6)
	光沢フィルム A	51.5	-42.4	-56.8	70.9	3-4級 (10.5)	3級 (8.4)	×G (20.7)	×G (35.5)	×G (46.2)
	光沢フィルム B	51.8	-45.2	-50.4	67.7	4級 (5.2)	5級 (1.1)	×G (22.1)	×G (28.7)	×G (41.1)
Direct Blue 199	普通紙	52.1	-29.6	-38.9	48.9	4級 (6.2)	1級 (24.1)	○ (3.4)	△G (14.3)	×G (24.1)
	専用紙	43.9	-24.2	-58.9	63.7	3-4級 (11.7)	2級 (17.8)	×G (30.5)	×G (42.3)	×G (48.4)
	光沢フィルム A	47.5	-34.4	-62.1	71.1	3-4級 (9.8)	2級 (15.8)	×G (27.9)	×G (36.1)	×G (48.4)
	光沢フィルム B	45.3	-31.8	-59.4	67.4	4級 (6.9)	3級 (13.4)	×G (29.4)	×G (38.4)	×G (48.5)
Acid Blue 9	普通紙	62.9	-34.9	-37.9	51.6	1級 (63.1)	1級 (50.1)	◎ (1.7)	△-○ (12.3)	× (54.2)
	専用紙	58.2	-43.9	-48.9	65.8	1級 (78.9)	4級 (5.4)	×B (30.1)	×B (58.9)	× (49.7)
	光沢フィルム A	60.8	-48.5	-51.8	70.9	1級 (80.6)	3-4級 (9.5)	○ (4.6)	×B (60.7)	× (22.5)
	光沢フィルム B	60.4	-46.2	-49.5	67.7	1級 (77.9)	3級 (11.8)	○ (10.5)	×B (56.4)	△ (14.8)

[0041]When the result of Table 2 was compared with Table 4 of the comparative example, the printed matter in the ink of this invention has lightfastness and a good water resisting property, and most discoloration was not seen by the examination of anti-oxidation nitrogen gas nature and acid-proof allochromism, either. In Direct Blue 86 currently generally used on the other hand, Direct Blue 87, Direct Blue 199, and Acid Blue 9, it becomes a green taste (phthalocyanine system coloring matter), or has become a blue taste (triphenylmethane dye). The big difference was seen with the printed matter (exclusive paper, the gloss film A, the gloss film B) in the signal transduction sheet by which the surface treatment was carried out especially by an inorganic substance and/or polymer. When these cyan pigments generally used were also blended with the copper-phthalocyanine coloring matter which has a sulfone group and were used from the result of Table 3, it turned out the discoloration under nitrogen oxide gas and acid conditions is pressed down rather than having used independently.

[0042]As hue and data for comparison of clear nature, the hue and clear nature of JAPAN Color of a color sample are shown in Table 5. [ of JNC ] [ of standard cyanogen ] [0043]

Table 5 Hue Clear nature L\* a\* b\* JNC (C\*) standard cyanogen 53.9 -35.9 -50.4 61.9[0044]The ink of this invention is approximated to the hue of the standard cyanogen of JNC from comparison of Table 2 and 3 and Table 5, and it is suitable as Cyanogen system, Inc. for ink jets.

[0045]The above thing shows that the ink of this invention is dramatically excellent Cyanogen system, Inc. for ink jets where the use range with little discoloration also under acid conditions is wide.

[0046]

[Effect of the Invention]High-concentration ink jet printing is possible for the ink composition of this invention as ink for ink jets, it does not have the crystal deposit after long term storage, a change in physical properties, a color change, etc., and its storage stability is good. The ink jet recording which was excellent in lightfastness and a water resisting property, and was excellent in lightfastness and a water resisting property by using with magenta, yellow, and black dyes is possible for the printed matter which uses the ink composition of this invention as cyan ink for ink jet recording. There is little discoloration under oxidizing gases, such as nitrogen oxide gas and ozone, and the dropping test of a 10% hydrochloric acid aqueous solution is also good. The result of having excelled in the printed



matter in the signal transduction sheet by which the surface treatment was carried out especially by an inorganic substance and/or polymer is shown. From this result, the ink composition of this invention enables application of the print recording by the ink jet method at larger usage than former, such as use in outdoors, and printing to acid paper. From it being a clear and desirable cyan color, the printing surface by the ink composition of this invention is using with other magentas and the ink of yellow, and can carry out ejecting paint of the color tone of a large visible region.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-303009

(P2000-303009A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-113842

(22) 出願日 平成11年4月21日 (1999. 4. 21)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1 丁目11番 2 号

(72) 発明者 北山 弘和

埼玉県大宮市北袋町 2 - 336 - 322

(72) 発明者 加藤 芳則

埼玉県大宮市日進町 2 - 1639 - 1 - 403

(72) 発明者 白崎 康夫

埼玉県大宮市南中野61-7

最終頁に続く

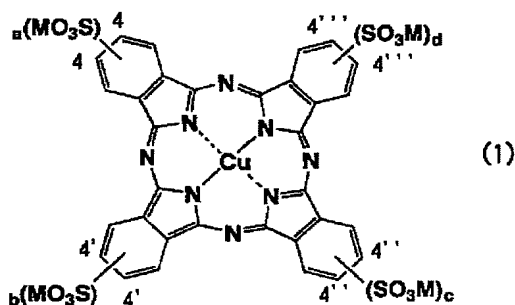
(54) 【発明の名称】 水性インク組成物及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、且つ記録物の耐光及び堅牢度が強く酸性条件下及び酸化性ガスでも変色の少ないシアンインク組成物の提供。

【解決手段】 色素成分として、式 (1)

【化1】



(式中、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルキルアミン、アルカノールアミンのカチオンまたはアンモニウムを示す。a、b、c、dは0又は1

で、その和は1～4の整数である。) で表される化合物を含有することを特徴とする水性インク組成物。

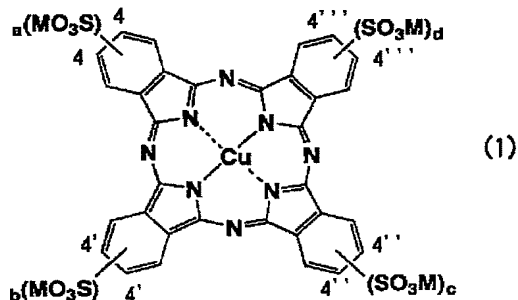
(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】色素成分として、式(1)

【化1】



(式中、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルキルアミン、アルカノールアミンのカチオンまたはアンモニウムを示す。a、b、c、dは0又は1で、そしてその和は1～4の整数である。)で表される化合物を含有することを特徴とする水性インク組成物。

【請求項2】請求項1に記載の式(1)で示される化合物及びDirect Blue 86及び／又はDirect Blue 199及び／又はAcid Blue 9を含有することを特徴とする水性インク組成物。

【請求項3】水及び水溶性有機溶剤を含有する請求項1又は2に記載の水性インク組成物。

【請求項4】無機塩の含有量が1重量%以下である請求項1ないし3に記載の水性インク組成物。

【請求項5】インクジェット記録用である請求項1ないし4のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

【請求項6】インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして請求項1ないし5のいずれか一項に記載の水性インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項7】被記録材が情報伝達用シートである請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】被記録材が無機物及び／又はポリマーで表面処理された情報伝達用シートである請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】被記録材が無機物として多孔質シリカ及び／又はアルミナゾル及び／又は特殊セラミックスで表面処理された情報伝達用シートである請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項10】被記録材がポリマーとして親水性ポリマー及び／又はアクリル系ポリマー及び／又はポリウレタン系ポリマーで表面処理された情報伝達用シートである請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項11】被記録材が親水性ポリマーとしてポリビニールアルコール及び／又はポリビニールピロリドンで表面処理された情報伝達用シートである請求項6に記載

2

のインクジェット記録方法。

【請求項12】請求項1ないし5のいずれか一項に記載の水性インク組成物を含有する容器。

【請求項13】請求項12に記載の容器を有するインクジェットプリンタ。

【請求項14】4-スルホフタル酸を銅化合物の存在下に反応させることにより得られるテトラスルホ銅フタロシアニンを含む水性インク組成物。

【請求項15】4-スルホフタル酸とフタル酸を銅化合物の存在下に反応させることにより得られる銅フタロシアニンを含有する水性インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク組成物及び記録方法に関する。更に詳しくは特定の化合物を含有するシアン系の水性インク組成物及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンタによる記録方法としてインクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料(紙、フィルム、布帛等)に付着又は染着させ記録を行うものである。インクジェットプリンタによる記録方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為、音の発生がなく静かであり、凹凸面、柔軟物質、壊れやすい製品等、場所を選ばず印字ができるという特長がある。またプリンタの小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及し、今後も大きな伸長が期待されている。コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタにより、カラーで記録するには、一般にはイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)の三原色にブラック(K)を加えた4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のレッド(R)、グリーン(G)、ブルー(B)による加法混色画像をできるだけ忠実に再現するには、使用する色素、中でもYMCのインクに使用される色素にはできるだけYMCそれぞれの標準に近い色相を有し、且つ鮮明であることが望まれる。又、インク組成物は長期の保存に対し安定であり、又プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性等の堅牢度に優れている事が求められる。今後、使用分野を拡大すべく、広告等の展示物に活用した場合、光(電灯、蛍光灯、日光等)に曝される場合が多くなり、特に耐光性の優れたインク組成物が求められている。その中でシアンインクの多くはDirect Blue 86又はDirect Blue 199のようなフタロシアニン系色素が使われており、これらの染料はマゼンタやイエローに比べ耐光性に優れるという特徴がある。しかしながら、Direct Blue 86又はDirect Blue 199のようなフタロシアニン系色素は酸性

(3)

3

条件下ではグリーン味の色相であり、シアンインクには不適当である。そのためこれらの色素をシアンインクとして用いる場合は中性からアルカリ性の条件下で使用するのが最も適している。しかしインクが中性からアルカリ性でも、用いる被記録材料が酸性紙である場合印刷物の色相が大きく変化する可能性がある。さらに昨今環境問題として取りあげられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによってもグリーン味に変色する。以上のことから水性シアンインクでもまだ市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】インクジェットプリンタの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンタまで拡大されており、印刷物を戸外でさらす機会が増えていることから耐水性及び耐光性等の堅牢性がこれまで以上に求められている。耐水性については多孔質シリカ、カチオン系ポリマー、アルミナゾル又は特殊セラミックスなどインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をPVA樹脂などととも紙の表面にコーティングすることにより大幅に改良される。また、耐光性についてはシアンに用いられているフタロシアニン色素は他のマゼンタやイエローと比べ優れており耐光性を向上させる研究はマゼンタやイエローほどにはなされていない。しかしながら現在用いられているシアンは酸性条件下及び酸化性ガス下で変色、退色等の問題がある。酸性雨又は酸化窒素ガス等の環境問題が騒がれる中、戸外においても印刷物の品質を維持するためには酸性条件下及び酸化性ガス下でも変色、退色の少ないインクを開発することが重要な課題となっている。

【0004】インクジェット記録用水性インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニン系やトリフェニルメタン系が代表的である。しかし現在用いられているフタロシアニン系色素については色相、耐水性、耐光性には優れているが、酸性条件下での変色、退色等の問題がある。またトリフェニルメタン系については色相は良好であるが、耐光性、耐水性において非常に劣る。本発明は、インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、且つ記録物の耐光、耐水性堅牢度が強く、更に酸性条件下においても変色、退色の少ないシアンインク組成物を提供する事を目的とする。

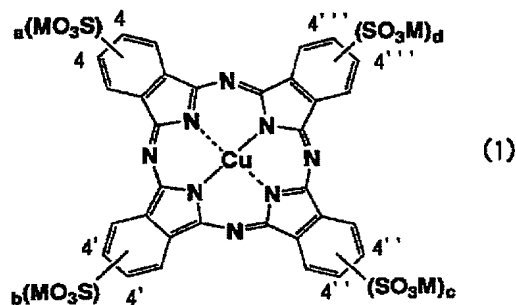
## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、(1)色素成分として、式(1)

## 【0006】

## 【化2】

4



(1)

10

【0007】(式中、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルキルアミン、アルカノールアミンのカチオンまたはアンモニウムを示す。a、b、c、dは0又は1で、そしてその和は1～4の整数である。)で表される化合物を含有することを特徴とする水性インク組成物、(2)(1)に記載の式(1)で示される化合物及びDirect Blue 86及び/又はDirect Blue 87及び/又はDirect Blue 199及び/又はAcid Blue 9を含有することを特徴とする水性インク組成物、(3)水及び水溶性有機溶剤を含有する(1)又は(2)に記載の水性インク組成物、(4)無機塩の含有量が1重量%以下である(1)ないし(3)に記載の水性インク組成物、(5)インクジェット記録用である(1)ないし(4)のいずれか一項に記載の水性インク組成物、

20

30

40

50

【0008】(6)インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして(1)ないし(5)のいずれか一項に記載の水性インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法、(7)被記録材が情報伝達用シートである(6)に記載のインクジェット記録方法、(8)被記録材が無機物及び/又はポリマーで表面処理された情報伝達用シートである(6)に記載のインクジェット記録方法、(9)被記録材が無機物として多孔質シリカ及び/又はアルミナゾル及び/又は特殊セラミックスで表面処理された情報伝達用シートである(6)に記載のインクジェット記録方法、(10)被記録材がポリマーとして親水性ポリマー及び/又はアクリル系ポリマー及び/又はポリウレタン系ポリマーで表面処理された情報伝達用シートである(6)に記載のインクジェット記録方法、(11)被記録材が親水性ポリマーとしてポリビニルアルコール及び/又はポリビニルピロリドンで表面処理された情報伝達用シートである(6)に記載のインクジェット記録方法、(12)(1)ないし(5)のいずれか一項に記載の水性インク組成物を含有する容器、(13)(12)に記載の容器を有するインクジェットプリンタ、(14)4-スルホフタル酸を銅化合物の存在下に反応させることにより得られるテトラスルホ銅フタロシアニンを含有する水性インク組成物、(15)4-スルホフタル酸とフタル酸を銅化合物の存

(4)

5

在下に反応させることにより得られる銅フタロシアニンを含む水性インク組成物、に関する。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明を詳細に説明する。本発明の水溶性インク組成物は、色素成分として、シアンの前記式(1)で表される化合物を含むことを特徴とし、他のシアン系化合物(Direct Blue 86、Direct Blue 87、Direct Blue 199、Acid Blue 9)との混合物としても使用される。

【0010】本発明で使用するシアン系色素成分は、通常無水フタル酸及び4-スルホフタル酸を原料にして製造される。4-スルホフタル酸と無水フタル酸の反応のモル比を変えることによりスルホン基の数を調整することが可能である。しかしモノ又はジスルホンフタロシアニンは溶解性が低いため、インクとして使用する場合は含有量が少ないほうが好ましい。その含有量は、例えば質量分析法(ESI-MS=エレクトロスプレーイオン化測定法)又は元素分析法からモノ及びジスルホン銅フタロシアニンが50%以下、好ましくは40%以下、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下程度である。尚、式(1)の化合物はJ.H. Weber, Inorganic Chemistry, Vol 4, 469 (1965)に記載されている。

【0011】本発明で使用する色素成分を製造するには、例えば4-スルホフタル酸または4-スルホフタル酸と無水フタル酸を所望の割合で用い、触媒及び銅化合物の存在下、加熱反応することにより得られる。反応温度は通常常圧で150~290℃、好ましくは170~270℃である。また反応時間は反応温度により変わるが通常1~8時間である。反応終了後、濾過、塩析(又は酸析)、乾燥することにより式(1)の化合物が得られる。尚、式(1)のa、b、c、dは0又は1で4-スルホフタル酸類と無水フタル酸類の使用割合により、その和は平均値として4以下の数となる。銅化合物としては、例えば塩化銅があげられる。

【0012】上記の方法で合成される化合物は、通常遊離酸の形あるいはその塩の形で得られる。遊離酸とするには、例えば酸析すればよい。また、塩にするには、例えば遊離酸にしたものに所望の有機又は無機の塩基を添加する通常の塩交換法を適用すればよい。

【0013】こうして得られる前記式(1)の化合物のMは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルキルアミン、アルカノールアミンのカチオンまたはアンモニウムであるが、アルカリ金属としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等が、アルカリ土類金属としては、例えばカルシウム、マグネシウム等がそれぞれ挙げられる。又アルキルアミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン等が、アルカノールアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミ

6

ン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等がそれぞれ挙げられる。好ましいMとしては、例えば水素イオン、アンモニウムイオンやナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン、モノエタノールアミンイオン、ジエタノールアミンイオン、トリエタノールアミンイオン、モノイソプロパノールアミンイオン、ジイソプロパノールアミンイオン、トリイソプロパノールアミンイオン等のアルカ

【0014】前記式(1)において、a、b、c、dは0又は1でその和は4以下の整数である。通常、4-スルホフタル酸のみを用いてフタロシアニンを合成しない限り、a、b、c、dの和が0~4の化合物の混合物として得られる。しかしa、b、c、dの和が0及び1のものは溶解性が低いため濾過や精製の過程で前記したような混合量に調整するのが好ましい。なお、a、b、c、dの和は質量分析法(ESI-MS)、元素分析、中和滴定等の方法により測定出来る。

【0015】本発明の水溶性インク組成物中の色素成分は、前記式(1)の化合物単独または前記式(1)の化合物と他のシアン系化合物(Direct Blue 86、Direct Blue 87、Direct Blue 199、Acid Blue 9)との混合物として使用される。混合使用される場合、その混合割合が後者が0~60%、好ましくは0~50%、さらに好ましくは0~40%、特に好ましくは0~30%で、これを水又は水溶性有機溶剤に溶解したものである。インクのpHは6~11程度が好ましい。この水性インク組成物をインクジェット記録用プリンタで使用する場合は、インク組成物に含まれる金属陽イオンの塩化物(例えば塩化ナトリウム)、硫酸塩(例えば硫酸ナトリウム)等の無機塩の含有量は少ない方が好ましく、その含有量は無機塩の総含有量として1重量%以下であることが好ましい。無機塩の少ないインク組成物を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又は式(1)他の色素成分の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する等の方法で脱塩処理すればよい。

【0016】本発明の水溶性インク組成物は水を媒体として調製されるが、式(1)の化合物は該水性インク組成物中に、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.1~10重量%、更に好ましくは0.5~8重量%含有される。本発明の水溶性インク組成物にはさらに水溶性有機溶剤やインク調製剤を含有していても良い。水溶性有機溶剤の含有量は0~30重量%、好ましくは10~30重量%、又インク調製剤は0~5重量%、好ましくは0~2重量%である。

【0017】本発明のインク組成物は、蒸留水及びイオン交換水等の不純物を除去した水に、前記の化合物及び

(5)

7

必要により下記水溶性有機溶剤、インク調製剤等を添加混合することにより調製される。また、水と下記水溶性有機溶剤、インク調製剤等との混合物に色素成分（染料）を添加、溶解してもよい。また必要ならインク組成物を得た後で濾過を行い、狭雑物を除去してもよい。なお、所望なら本発明の目的をはずれない範囲で前記以外の色素成分を加えても良い。

【0018】使用し得る水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等の $C_1 \sim C_4$  アルカノール、N、N-ジメチルホルムアミド又はN、N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、 $\epsilon$ -カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類、尿素、1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1, 3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、エチレングリコール、1, 2-又は1, 3-プロピレングリコール、1, 2-又は1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の $C_2 \sim C_6$  アルキレン単位を有するモノ、オリゴ又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、グリセリン、ヘキサン-1,

2, 6-トリオール等のポリオール（トリオール）、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの $C_1 \sim C_4$  アルキルエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。これらの水溶性有機溶剤は2種以上併用しても良い。

【0019】有利な水溶性有機溶媒としては、N-メチルピロリジン-2-オン、 $C_2 \sim C_6$  アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレングリコール、好ましくはモノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、特に、N-メチルピロリジン-2-オン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシドの使用が好ましい。

【0020】インク調製剤としては、例えば防腐防霉剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などがあげられる。

【0021】防腐防霉剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタ

8

クロロフェノールナトリウム等が挙げられる。

【0022】pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを6~11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。

【0023】キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどがあげられる。水溶性高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等があげられる。水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化したベンゾフェノン、スルホン化したベンゾトリアゾール等があげられる。染料溶解剤としては、例えば $\epsilon$ -カプロラクタム、エチレンカーボネート、尿素等があげられる。界面活性剤としては、例えばアニオン系、カチオン系、ノニオン系等の公知の界面活性剤があげられる。

【0024】本発明のインクジェット記録方法における被記録材としては、例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維及び皮革等が挙げられる。情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層を設けたものは通常インクジェット用専用紙（フィルム）やインクジェット用光沢紙（フィルム）と呼ばれ、例えばピクトリコ（旭硝子社製）、カラーBJペーパー、カラーBJフォトフィルムシート（いずれもキャノン社製）、カラーイメージジェット用紙（シャープ社製）、スーパーファイン専用光沢フィルム（セイコーエプソン社製）、ピクタファイン（日立マクセル社製）等が挙げられる。インク受容層の一例を挙げると、例えば多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックス等のインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。なお、普通紙にも利用できることはもちろんである。

【0025】本発明による水性インク組成物は水への溶解性が高く貯蔵中沈殿の分離が生じない。また本発明の水性インク組成物をインクジェットプリンタにおいて使用する場合、噴射ノズルの目詰まりが生ずることがなく、長い時間（一定の再循環下における使用または断続

(6)

9

的に中間的遮断下での使用) 保存しても本発明の水性インク組成物は物理的性質の変化を生じない。

【0026】本発明の容器は上記の水性インク組成物を含有する。また、本発明のインクジェットプリンタは、この水性インク組成物を含有する本発明の容器がインクタンク部分にセットされたものである。本発明のインク組成物は、特に上記のようなインク受容層を設けたインクジェット用専用紙(フィルム)やインクジェット用光沢紙(フィルム)等のインクジェット用として製造された紙やフィルムに適用された場合、本発明の効果がより発揮されて好ましい。

【0027】本発明の水性インク組成物は、鮮明で、JNC(社団法人 日本印刷産業機械工業会)の標準シアン色に近似した理想的なシアン色であり、他のマゼンタ、イエローのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができる。また、耐光性及び耐水性が優れ、酸性条件下の使用に強い既存のマゼンタ、イエロー、ブラックと共に用いることで耐光性及び耐水性に優れ、酸性条件下での使用にも強い記録物を得ることができる。

#### 【0028】

【実施例】以下に本発明を更に実施例により具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り重量基準である。

#### 【0029】合成例1

冷却管の付いた四つ口フラスコに、スルホラン40部に加え、180℃まで1時間で昇温し、そこに4-スルホフタル酸40部、塩化アンモニウム4.5部、尿素5.5部、モリブデン酸アンモニウム0.5部、塩化銅(II)6部を加え、同温度で6時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、目的物をヌッチェで濾過し、400部のメタノールで洗浄した。続いて得られたウェットケーキに300部の水を加え、4.8%苛性水溶液でpH10に調整し、80℃で1時間攪拌する。そして攪拌しながら3.5%の塩酸水溶液を加えpHを3にし、そこに食塩80部を徐々に添加する。析出した結晶を濾取し20\*

上記合成例で得られた各色素成分  
(脱塩処理した物を使用)

水	
グリセリン	
尿素	
N-メチル-2-ピロリドン	
IPA	
ブチルカルビトール	
計	

【0033】また既存のシアン色素との配合インクは合成例1で得られた色素成分とDirect Blue 86、Direct Blue 87、Direct Blue 199、Acid Blue 9をそれぞれ重量比で9対1に配合し、上記インク組成物と光学濃度が

10

\*%食塩水150部で洗浄してウェットケーキ90部を得た。続いてメタノールを210部に加え1時間攪拌し、析出した結晶を濾別し、70%メタノール水溶液300部で洗浄後乾燥して、式(1)においてそれぞれの各ベンゼン核の4位(4、4'、4''、4''')にスルホン基を合計4個有するスルホ銅フタロシアニン2.9部を青色結晶として得た。 $\lambda_{\max}$ : 629nm(水溶液中)。

#### 【0030】合成例2

10 冷却管の付いた四つ口フラスコに、ニトロベンゼン40部に加え、180℃まで1時間で昇温し、そこに4-スルホフタル酸32部、無水フタル酸6部、塩化アンモニウム4.5部、尿素5.5部、モリブデン酸アンモニウム0.5部、塩化銅(II)6部を加え、同温度で6時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、目的物をヌッチェで濾過し、400部のメタノールで洗浄した。続いて得られたウェットケーキに300部の水を加え、4.8%苛性水溶液でpH10に調整し、80℃で1時間攪拌する。攪拌しながら3.5%の塩酸水溶液を加えpHを3にし、そこに食塩80部を徐々に添加する。析出した結晶を濾取し20%食塩水150部で洗浄してウェットケーキ90部を得た。続いてメタノールを210部に加え1時間攪拌し、析出した結晶を濾別し、70%メタノール水溶液300部で洗浄後乾燥して、式(1)において、4位にスルホン基が1分子内に平均で3個有する銅フタロシアニン(スルホン基導入数比、4個:3個:2個=3:10:3、ESI-MSから)2.7.9部を青色結晶として得た。(スルホン基2個体の割合18.8%)  $\lambda_{\max}$ : 629nm(水溶液中)。

#### 【0031】実施例1

##### (A) インクの作成

下記表1に記載の各成分を混合溶解し、0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過することによりインクジェット用水性インク組成物を得た。

#### 【0032】

##### 【表1】

2.0部
79.0部
5.0部
5.0部
4.0部
3.0部
2.0部
100.0部

合うように調整した。

##### 【0034】(B) インクジェットプリント

インクジェットプリンタ(商品名 NEC社PICTY 80L)を用いて、普通紙(プリンタペーパーA4 T LB5A4S(キャノン社製))と無機物及び/又はポ

50

(7)

11

リマーで表面処理された市販の3種の加工紙 {専用紙 (カラーイメージジェット用コート紙 STX73A4 (シャープ社製))、光沢フィルムA (カラーBJフォトシートフィルムCA-101 (キャノン社製))、光沢フィルムB (専用光沢フィルム MJA4SP6 (セイコーエプソン社製))} の計4種の被記録材料にインクジェット記録を行った。本発明の水溶性インク組成物の記録画像の色相、鮮明性、耐光試験、耐水試験、酸化窒素ガス変褪色試験及び酸滴下変色試験の結果を表2及び3に示す。

【0035】比較対象として実際にインクジェット用シアン色素として用いられているDirect Blue 86 (比較例1)、Direct Blue 87 (比較例2)、Direct Blue 199 (比較例3) 及びAcid Blue 9 (比較例4) を同様のインク組成で本発明のインク組成物と光学濃度が合うように調整したインク組成物の記録画像の色相、鮮明性、耐光試験、耐水試験、酸化窒素ガス変褪色試験及び酸滴下変色試験の結果を表4に示す。また、本発明のインク組成物の色相及び鮮明性と比較するための資料としてJNCのJAPANCOLORの標準シアンのカラーサンプルの色相及び鮮明性を表5に示す。

#### 【0036】(C) 記録画像の評価

##### ① 色相評価

記録画像の色相、鮮明性：記録紙をGRETAG SP M50 (GRETAG社製) を用いて測色し、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  値を算出。色相はJNCのJAPANCOLORの標準シアンのカラーサンプルとの比較、鮮明性は $C^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$ で評価した。

##### ② 耐光試験

カーボンアークフェードメーター (スガ試験機社製) を用い、記録画像に40時間カーボンアークを照射した。

12

判定級は、JIS L-0841に規定されたブルースケールの等級に準じて判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差 ( $\Delta E$ ) を測定した。

##### ③ 耐水試験

水を張ったビーカー中に記録紙を入れ、2分間攪拌した後取り出し風乾し、試験前後の変化をJIS変褪色グレースケールで判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。

##### ④ 酸化窒素ガス変褪色試験

JIS規格における染色した繊維品の酸化窒素に対する染色堅牢度試験方法 (L 0855) に基づき、強試験 (弱試験3回) 及び更に強い試験 (酸化窒素ガス中に1時間放置) を行い、目視による判定 (◎ 色相変化極めて小さい、○ 色相変化小さい、△ 色相変化やや大きい、× 色相変化大、G グリーン味に変色、B ブルー又はネイビーに変色) とともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。

##### ⑤ 酸滴下試験

印刷物に10%塩酸水溶液を滴下し、その変色を目視による判定 (◎ 色相変化極めて小さい、○ 色相変化小さい、△ 色相変化やや大きい、× 色相変化大、G グリーン味に変色) とともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。

【0037】以下表2及び表3に本発明の水溶性インクの色相、鮮明性、耐光性、耐水性、耐酸化窒素ガス性、耐酸変色性のデータを示す。比較対象として一般にインクジェット用水溶性シアンインクとして用いられている色素 (Direct Blue 86 (比較例1)、Direct Blue 87 (比較例2)、Direct Blue 199 (比較例3) 及びAcid Blue 9 (比較例4)) のデータを表4に示す。

#### 【0038】

【表2】

色素成分	メディア	色差			鮮明性 $C^*$	耐光性 ( $\Delta E$ )	耐水性 ( $\Delta E$ )	耐酸化窒素ガス		耐酸変色 ( $\Delta E$ )
		$L^*$	$a^*$	$b^*$				JIS 強 ( $\Delta E$ )	1h放置 ( $\Delta E$ )	
合成例1	普通紙	57.3	-27.5	-35.5	44.9	5級 (2.4)	2級 (14.0)	◎ (0.3)	○ (5.4)	○ (11.5)
	専用紙	48.5	-33.3	-52.1	61.8	4-5級 (4.8)	4-5級 (5.1)	○ (5.1)	○ (7.8)	○ (9.1)
	光沢フィルム A	53.3	-45.8	-53.5	70.4	4-5級 (5.2)	4-5級 (5.7)	◎ (1.3)	△-○ (13.6)	○ (10.8)
	光沢フィルム B	52.1	-42.1	-54.4	68.8	5級 (2.5)	5級 (3.1)	◎ (2.9)	△-○ (13.3)	○ (9.4)
合成例2	普通紙	55.8	-26.1	-30.5	40.1	5級 (1.4)	2級 (18.8)	◎ (0.4)	○ (3.4)	○ (11.2)
	専用紙	46.5	-33.5	-47.1	57.8	4-5級 (4.0)	3級 (11.2)	○ (5.1)	○ (11.1)	△-○ (12.7)
	光沢フィルム A	50.8	-46.1	-50.1	67.9	5級 (1.9)	2級 (14.6)	◎ (2.2)	○ (6.0)	△-○ (12.5)
	光沢フィルム B	49.1	-41.2	-50.5	65.2	5級 (3.2)	3級 (10.8)	◎ (1.0)	△-○ (13.1)	○ (11.6)



(8)

13

14

【0039】

\* \* 【表3】

色素成分	メディア	色差			鮮明性 C*	耐光性 ( $\Delta E$ )	耐水性 ( $\Delta E$ )	耐酸化窒素ガス		耐酸変色 ( $\Delta E$ )
		L*	a*	b*				JIS 強 ( $\Delta E$ )	1 h 放置 ( $\Delta E$ )	
合成例 1 + Direct blue 86	普通紙	58.1	-26.6	-36.9	45.5	4-5級 (3.6)	1級 (26.3)	◎ (2.4)	○ (8.4)	△ (17.8)
	専用紙	50.2	-32.8	-55.4	64.3	4級 (8.1)	3級 (9.2)	×G (20.6)	×G (24.2)	×G (21.9)
	光沢フィルム A	54.7	-45.1	-55.2	71.3	4級 (8.6)	4級 (7.5)	△ (14.1)	△ (17.1)	△-○ (13.7)
	光沢フィルム B	52.9	-40.7	-55.7	68.9	4-5級 (5.3)	5級 (1.9)	△-○ (12.7)	△ (17.8)	△-○ (13.9)
合成例 1 + Direct Blue 87	普通紙	57.3	-27.7	-38.2	47.1	4-5級 (4.3)	1級 (21.5)	○ (3.6)	○ (9.2)	△ (18.9)
	専用紙	49.8	-33.2	-55.1	64.2	4級 (7.7)	3級 (8.6)	×G (21.0)	×G (25.5)	×G (24.4)
	光沢フィルム A	54.4	-45.2	-55.6	71.7	4級 (8.7)	4級 (8.1)	△ (15.4)	△ (20.8)	△ (15.8)
	光沢フィルム B	53.5	-41.1	-55.7	69.2	4-5級 (5.6)	4-5級 (5.1)	△ (14.5)	△ (18.4)	△ (17.2)
合成例 1 + Direct Blue 199	普通紙	58.1	-26.4	-37.9	46.3	4-5級 (3.4)	1級 (30.7)	○ (4.0)	○ (7.5)	△ (16.9)
	専用紙	51.7	-34.3	-54.6	64.5	4級 (7.5)	4級 (6.4)	△ (18.2)	×G (24.2)	△G (18.8)
	光沢フィルム A	56.2	-45.3	-54.1	70.5	4級 (7.3)	4-5級 (3.9)	○ (10.5)	△ (17.9)	△ (14.4)
	光沢フィルム B	54.8	-41.5	-55.2	69.1	4級 (6.3)	4級 (6.7)	○ (8.8)	△ (16.7)	△ (14.0)
合成例 1 + Acid Blue 9	普通紙	57.8	-28.9	-38.4	48.1	4級 (7.8)	1級 (23.5)	○ (3.0)	○ (7.8)	△ (17.1)
	専用紙	49.8	-33.9	-54.2	63.9	4級 (7.4)	4-5級 (3.4)	△ (14.4)	△B (19.5)	× (21.2)
	光沢フィルム A	53.6	-44.6	-55.9	71.5	3-4級 (10.9)	5級 (2.9)	○ (6.0)	△ (17.7)	△-○ (12.1)
	光沢フィルム B	52.9	-41.5	-55.8	69.5	4級 (7.7)	5級 (2.6)	○ (9.5)	△ (18.4)	△ (14.8)

【0040】

【表4】

(9)

色素成分	メディア	色差			鮮明性 C*	耐光性 ( $\Delta E$ )	耐水性 ( $\Delta E$ )	耐酸化窒素ガス		耐酸変色 ( $\Delta E$ )
		L*	a*	b*				JIS 強 ( $\Delta E$ )	1h放置 ( $\Delta E$ )	
Direct blue 86	普通紙	55.8	-33.4	-29.7	44.6	4-5級 (5.1)	2級 (17.7)	◎ (2.9)	$\Delta G$ (12.5)	×G (19.6)
	専用紙	49.9	-34.2	-54.6	64.4	3-4級 (11.4)	4級 (4.8)	$\Delta G$ (17.7)	×G (28.6)	×G (30.6)
	光沢フィルム A	49.9	-45.6	-48.9	66.9	4級 (7.7)	3級 (9.9)	$\Delta$ -OG (10.9)	×G (27.5)	×G (34.1)
	光沢フィルム B	49.4	-45.4	-48.1	66.1	4級 (7.9)	3級 (8.2)	$\Delta G$ (16.7)	×G (26.2)	×G (31.9)
Direct Blue 87	普通紙	54.3	-36.9	-35.7	50.6	3-4級 (10.5)	1級 (35.4)	○ (4.3)	$\Delta G$ (15.8)	×G (29.5)
	専用紙	48.3	-33.9	-55.3	64.9	3-4級 (10.5)	2級 (17.2)	×G (21.3)	×G (29.1)	×G (38.6)
	光沢フィルム A	51.5	-42.4	-56.8	70.9	3-4級 (10.5)	3級 (8.4)	×G (20.7)	×G (35.5)	×G (46.2)
	光沢フィルム B	51.8	-45.2	-50.4	67.7	4級 (5.2)	5級 (1.1)	×G (22.1)	×G (28.7)	×G (41.1)
Direct Blue 199	普通紙	52.1	-29.6	-38.9	48.9	4級 (6.2)	1級 (24.1)	○ (3.4)	$\Delta G$ (14.3)	×G (24.1)
	専用紙	43.9	-24.2	-58.9	63.7	3-4級 (11.7)	2級 (17.8)	×G (30.5)	×G (42.3)	×G (48.4)
	光沢フィルム A	47.5	-34.4	-62.1	71.1	3-4級 (9.8)	2級 (15.8)	×G (27.9)	×G (36.1)	×G (48.4)
	光沢フィルム B	45.3	-31.8	-59.4	67.4	4級 (6.9)	3級 (13.4)	×G (29.4)	×G (38.4)	×G (48.5)
Acid Blue 9	普通紙	62.9	-34.9	-37.9	51.6	1級 (63.1)	1級 (50.1)	◎ (1.7)	$\Delta$ -○ (12.3)	× (54.2)
	専用紙	58.2	-43.9	-48.9	65.8	1級 (78.9)	4級 (5.4)	×B (30.1)	×B (58.9)	× (49.7)
	光沢フィルム A	60.8	-48.5	-51.8	70.9	1級 (80.6)	3-4級 (9.5)	○ (4.6)	×B (60.7)	× (22.5)
	光沢フィルム B	60.4	-46.2	-49.5	67.7	1級 (77.9)	3級 (11.8)	○ (10.5)	×B (56.4)	$\Delta$ (14.8)

【0041】表2の結果を比較例の表4と比較したところ、本発明のインクによる印刷物は、耐光性、耐水性が良好であり、耐酸化窒素ガス性及び耐酸変色性の試験でも変色はほとんど見られなかった。一方一般的に使用されているDirect Blue 86、Direct Blue 87、Direct Blue 199及びAcid Blue 9ではグリーン味（フタロシアニン系色素）に変色したり、ブルー味（トリフェニルメタン系色素）に変色している。特に無機物及び／又はポリマーで表面処理された情報伝達シートでの印刷物（専用\*

表5

	色相			鮮明性
	L*	a*	b*	(C*)
JNC標準シアン	53.9	-35.9	-50.4	61.9

【0044】表2及び表3と表5の比較から本発明のインクはJNCの標準シアンの色相に近似しており、インクジェット用シアン系インクとして適している。

【0045】以上のことから本発明のインクは酸性条件下でも変色が少ない使用範囲が広い非常に優れたインクジェット用シアン系インクであることがわかる。

【0046】

30 \* 紙、光沢フィルムA、光沢フィルムB)で大きな差が見られた。また表3の結果よりこれら一般的に使用されているシアン色素もスルホン基を有する銅フタロシアニン色素と配合して用いると、単独で用いるよりも酸化窒素ガス下及び酸性条件下での変色がおさえられることがわかった。

【0042】色相及び鮮明性の比較用資料として、JNCのJAPAN Colorの標準シアンのカラーサンブルの色相及び鮮明性を表5に示す

【0043】

【発明の効果】本発明のインク組成物は、インクジェット用インクとして高濃度のインクジェット印刷が可能で、長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のインク組成物をインクジェット記録用のシアンインクとして使用した印刷物は耐光性及び耐水性に優れ、マゼンタ、イエロー及びブラック染料と共に用いることで耐光性及び耐水

(10)

17

性に優れたインクジェット記録が可能である。更に、酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガス下においても変色が少なく、また10%塩酸水溶液の滴下試験も良好である。特に無機物及び／又はポリマーで表面処理された情報伝達シートでの印刷物で優れた結果を示す。この結果から本発明のインク組成物は戸外での使用及び酸性紙へ

18

の印刷など今まで以上に広い使用用途にインクジェット法による印刷記録の適用を可能にするものである。本発明のインキ組成物による印刷面は鮮明で好ましいシアン色であることから、他のマゼンタ、イエローのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02  
 2H086 BA53 BA55 BA59  
 4J039 BA10 BA18 BA29 BA30 BC07  
 BC09 BC12 BC13 BC16 BC20  
 BC31 BC33 BC36 BC37 BC50  
 BC51 BC54 BC60 BE03 BE04  
 BE12 CA03 EA16 EA35 EA38  
 EA40 EA42 EA44 GA24